

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-86470

(P2000-86470A)

(43) 公開日 平成12年3月28日 (2000.3.28)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テーマコード (参考)

A 6 1 K 7/11

A 6 1 K 7/11

C 0 8 F 220/12

C 0 8 F 220/12

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平11-258851

(71) 出願人 590002035

(22) 出願日 平成11年9月13日 (1999.9.13)

ローム アンド ハース カンパニー

ROHM AND HAAS COMPA  
NY

(31) 優先権主張番号 60/099897

アメリカ合衆国 19106-2399 ペンシル

(32) 優先日 平成10年9月11日 (1998.9.11)

バニア州 フィラデルフィア, インディペ  
ンデンス モール ウェスト 100

(33) 優先権主張国 米国 (US)

(72) 発明者 チン-ジャン・チャン

アメリカ合衆国ペンシルバニア州19002,

アンブラー, ジェム・ドライブ・105

(74) 代理人 100073139

弁理士 千田 稔 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 堅い触感のヘアスタイリング組成物

(57) 【要約】

【課題】 堅い触感のヘアスタイリング組成物を提供する。

【解決手段】 (a) 1~15重量%の少なくとも1つのアクリル髪固定樹脂〔該アクリル髪固定樹脂は重合単位として、アクリル髪固定樹脂の全重量に基づいて、

(i) 5~95重量%の少なくとも1つの(C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>)アルキル(メタ)アクリレート、(ii) 0~70重量%の少なくとも1つのヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート、(iii) 0~50重量%の少なくとも1つのC<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>モノエチレン性不飽和モノカルボン酸モノマー、および(iv) 1~25重量%の少なくとも1つのC<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>モノエチレン性不飽和ジカルボン酸モノマーを含むポリマーである。〕；および(b) 少なくとも1つの中和剤を含む水性ヘアスタイリング組成物が開示される。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 1~15重量%の少なくとも1つのアクリル髪固定樹脂〔該アクリル髪固定樹脂は重合単位として、アクリル髪固定樹脂の全重量に基づいて、(i) 5~95重量%の少なくとも1つの( $C_1 - C_{10}$ )アルキル(メタ)アクリレート、(ii) 0~70重量%の少なくとも1つのヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート、(iii) 0~50重量%の少なくとも1つの $C_3 - C_8$ モノエチレン性不飽和モノカルボン酸モノマー、および(iv) 1~25重量%の少なくとも1つの $C_4 - C_8$ モノエチレン性不飽和ジカルボン酸モノマーを含むポリマーである。〕；および(b) 少なくとも1つの中和剤を含む水性ヘアスタイリング組成物。

【請求項2】 (i) ( $C_1 - C_{10}$ )アルキル(メタ)アクリレートが2~67重量%の少なくとも1つの( $C_2 - C_5$ )アルキルアクリレートおよび5~71重量%のメチルメタアクリレートであり；  
(ii) ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートが2~26重量%のヒドロキシエチルメタアクリレートであり；  
(iii)  $C_3 - C_8$ モノエチレン性不飽和モノカルボン酸モノマーが2~30重量%のメタアクリル酸であり；さらに  
(iv)  $C_4 - C_8$ モノエチレン性不飽和ジカルボン酸モノマーが2~10重量%のイタコン酸である請求項1記載の組成物。

【請求項3】 中和剤が2-アミノ-2-メチル-1,3-プロパンジオール、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール、N,N-ジメチル-2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール、水酸化カリウム、トリエタノールアミンおよびトリイソプロパノールアミンの1以上から選択される請求項1記載の組成物。

【請求項4】 水性ヘアスタイリング組成物の全重量に基づいて98重量%以下の濃度で、揮発性有機化合物をさらに含む請求項1記載の組成物。

【請求項5】 揮発性有機化合物の濃度が80重量%以下である請求項4記載の組成物。

【請求項6】 髪固定樹脂で処理されたヘアサンプルのカール圧縮に基づいて、組成物が少なくとも1.2の堅さ向上因子を有する請求項1記載の組成物。

【請求項7】 ポリマーが40,000~200,000の重量平均分子量を有する請求項1記載の組成物。

【請求項8】  $C_3 - C_8$ モノエチレン性不飽和モノカルボン酸モノマーおよび $C_4 - C_8$ モノエチレン性不飽和ジカルボン酸モノマーが、合計量で、アクリル髪固定樹脂の全重量に基づいて3~60重量%で存在する請求項1記載の組成物。

【請求項9】 水性ヘアスタイリング組成物の全重量に基づいて、1~15重量%のアクリル髪固定樹脂をヘア

スタイリング組成物に導入し、(a) 該アクリル髪固定樹脂は重合単位として、アクリル髪固定樹脂の全重量に基づいて、(i) 少なくとも1つの( $C_1 - C_{10}$ )アルキル(メタ)アクリレートを5~95重量%、(ii) 少なくとも1つのヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートを0~70重量%、(iii) 少なくとも1つの $C_3 - C_8$ モノエチレン性不飽和モノカルボン酸モノマーを0~50重量%、および(iv) 少なくとも1つの $C_4 - C_8$ モノエチレン性不飽和ジカルボン酸モノマーを1~25重量%含むポリマーであり；さらに(b) ヘアスタイリング組成物が少なくとも1つの中和剤を含む、水性ヘアスタイリング組成物の髪の堅さを向上させる方法。

【請求項10】 (i) ( $C_1 - C_{10}$ )アルキル(メタ)アクリレートが2~67重量%の少なくとも1つの( $C_2 - C_5$ )アルキルアクリレートおよび5~71重量%のメチルメタアクリレートであり；  
(ii) ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートが2~26重量%のヒドロキシエチルメタアクリレートであり；  
(iii)  $C_3 - C_8$ モノエチレン性不飽和モノカルボン酸モノマーが2~30重量%のメタアクリル酸であり；さらに  
(iv)  $C_4 - C_8$ モノエチレン性不飽和ジカルボン酸モノマーが2~10重量%のイタコン酸である請求項9記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】本発明は、ヘアスタイリング組成物および髪固定樹脂(hair fixative resins)の特性を向上させる方法に関する。特に、本発明は、髪固定樹脂の堅さ(stiffness)性能を改良する方法に関する。好ましい態様においては、本発明は、低い(80重量%以下)揮発性有機化合物(VOC)濃度の水性ヘアスタイリング組成物に関する。

【0002】ヘアスプレー、スタイリングゲル、スプレーゲル、およびムースのようなヘアスタイリング製品は髪に使用され、髪を特定の形または配置に保つ。ヘアスタイリング製品は、適用される場合、樹脂の薄い膜または溶着を、髪に、より効果的には隣り合った髪の毛の間の継ぎ目に、または、髪の毛が互いに交差する点に形成し、その結果として、髪の毛を特定の形または配置に保つ。

【0003】ヘアスタイリング製品は、様々な方法で髪の毛に適用されることができる。例えば、ヘアスタイリング製品は、エアロゾルヘアスタイリング製品におけるような、噴射剤を使用するスプレー、ハンドポンプを使用するスプレーによって適用され、または、ゲルの場合には、手で直接に髪の毛に適用されることができる。ヘアスタイリング製品は、典型的には、1以上のVOCを含む。VOCは、太陽光と空気の下で、地上の大気

汚染に寄与し、雰囲気条件下で揮発性である。

【0004】ニューヨーク、カリフォルニアおよび他の州の法律は、エアロゾルおよびポンプヘアスプレーのような、噴霧されるヘアスタイリング製品中に配合されるVOCの量が製品中で80重量%を超えてはならないことを規定する。カリフォルニアでは、1999年6月までに、噴霧されるヘアスタイリング製品中のVOCの量が55%に低減されなければならない。他の州も、噴霧されるヘアスタイリング製品中のVOCの低減を規定する同様の法律を制定している。アメリカ合衆国における、噴霧される現在のヘアスタイリング製品は、典型的には、80%以下のレベルのVOCを有している。そのようなVOCは、例えば、エタノール、ジメチルエーテルおよび炭化水素を含み、最も適当なVOCの置換物は水である。

【0005】ヘアスプレー組成物に好適な樹脂のためには、それが所望の性能特性の組み合わせを示さなければならない。これらには、ヘアスプレー組成物中の樹脂の相溶性、満足できる高い湿度でのカール保持、満足できる髪の毛の堅さ、髪にスプレー後の低い粘着性、短い乾燥時間、髪に目視できる残留物がなく、容易にシャンプー除去可能、および容易にスプレー可能で、その結果、髪にスプレーの均一な霧が運ばれることが含まれるが、これらに限定されない。

【0006】今日、商業的に入手可能な髪固定樹脂、例えば、Amphomer LV-71 (オクチルアクリルアミド/アクリレート/ブチルアミノエチルメタアクリレートコポリマー)、およびResyn 28-2930 (酢酸ビニル/クロトン酸/ビニルネオデカノエートコポリマー)は、これらの性能特性の多くを満足させるが、ヘアスプレー組成物においては、限定された量の配合水しか含まず、例えば、80%VOCヘアスプレー組成物において通常見られるように、15%より少ない量である (AmphomerとResynはNational Starch and Chemical Companyの商標である。)。これらの樹脂はヘアスプレー組成物中で相溶性があり、髪にしっかりした堅い触感を与えるが、残留特性、カール保持において欠点がある。特に、これらの樹脂は、高粘度からの乏しいスプレー特性、ヘアスプレー組成物中での非相溶性、または延長された乾燥時間を有するせいで、55%VOCヘアスプレー組成物 (かなりの量の配合水を含む) には適さない。

【0007】米国特許第4196190号は、10-30%のアルキルアクリレート、41-60%のメチルメタアクリレート、5-20%のヒドロキシエチルメタアクリレートおよび10-30%のメタアクリル酸を含むアクリル髪固定樹脂を開示する。多量の配合水を含む、55%VOCヘアスプレー組成物中で相溶性があり、優れた高い湿度でのカール保持、優れたシャンプー除去

能、短い乾燥時間、低いまたは非粘着性を与え、髪に柔らかで自然な触感を与えるアクリル髪固定樹脂を開示するが、この参考文献は、髪での樹脂の堅さをどのように改良するかを開示も示唆もしていない。髪への柔らかな触感は、より扱いやすい天然の触感のヘアスタイルを目標とする配合者にとっては望まれるけれども、人々の大部分はしっかりと堅く髪を保持することを好む。

【0008】米国特許第5658558号は、低-VOC系においてアクリル樹脂の特性をどのように改良するかを開示するが、どのように髪の堅さを改良するかを開示しない。

【0009】本発明は、多量の水を含む髪固定組成物、例えば、55%VOC組成物において相溶性があり、(i) 低粘着性、(ii) 短い乾燥時間、(iii) 容易なシャンプー除去能、(iv) 優れた高い湿度でのカール保持、(v) 容易な噴霧性、さらに、髪に柔らかな触感よりもむしろ、髪にしっかりした堅さの保持を与えるような他の有利な髪固定特性を維持している、髪固定樹脂として選択されたポリマーを用いて、公知の髪固定樹脂技術を改良することに関する。

【0010】本発明の一態様は、(a) 1-15重量%の少なくとも1つのアクリル髪固定樹脂 [該アクリル髪固定樹脂は重合単位として、アクリル髪固定樹脂の全重量に基づいて、(i) 5-95重量%の少なくとも1つの(C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>)アルキル(メタ)アクリレート、(ii) 0-70重量%の少なくとも1つのヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート、(iii) 0-50重量%の少なくとも1つのC<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>モノエチレン性不飽和モノカルボン酸モノマー、および(iv) 1-25重量%の少なくとも1つのC<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>モノエチレン性不飽和ジカルボン酸モノマーを含むポリマーである。]；および(b) 少なくとも1つの中和剤を含む水性ヘアスタイリング組成物を提供する。

【0011】本発明の他の態様は、水性ヘアスタイリング組成物の全重量に基づいて、98重量%までの濃度で、揮発性有機化合物をさらに含む前述の水性ヘアスタイリング組成物を提供する。

【0012】本発明の好ましい態様は、(a) (C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>)アルキル(メタ)アクリレートが少なくとも1つの(C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>)アルキルアクリレート2-67重量%およびメチルメタアクリレート5-71重量%からなり、(b) ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートが2-26重量%のヒドロキシエチルメタアクリレートであり、(c) C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>モノエチレン性不飽和モノカルボン酸モノマーが2-30重量%のメタアクリル酸であり、さらに(d) C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>モノエチレン性不飽和ジカルボン酸モノマーが2-10重量%のイタコン酸である、前述の髪固定樹脂を用いた水性ヘアスタイリング組成物を提供する。

【0013】本発明はさらに、水性ヘアスタイリング組

成物の全重量に基づいて、1～15重量%のアクリル髪固定樹脂をヘアスタイリング組成物に導入し、(a) 該アクリル髪固定樹脂は重合単位として、アクリル髪固定樹脂の全重量に基づいて、(i) 少なくとも1つの(C<sub>1</sub> - C<sub>10</sub>) アルキル(メタ) アクリレートと5～95重量%、(ii) 少なくとも1つのヒドロキシアルキル(メタ) アクリレートと0～70重量%、(iii) 少なくとも1つのC<sub>3</sub> - C<sub>8</sub> モノエチレン性不飽和モノカルボン酸モノマーを0～50重量%、および(iv) 少なくとも1つのC<sub>4</sub> - C<sub>8</sub> モノエチレン性不飽和ジカルボン酸モノマーを1～25重量%含むポリマーであり、さらに(b) ヘアスタイリング組成物が少なくとも1つの中和剤を含む、水性ヘアスタイリング組成物の髪の堅さを向上させる方法を提供する。

【0014】本発明の水性ヘアスタイリング組成物は、ヘアスタイリング組成物の向上された堅さ特性を提供する。発明者らは、特定の選択されたアクリルポリマーの使用が、驚くべきことに、ヘアスタイリング組成物の他の特性に悪影響を与えることなく、ヘアスタイリング組成物の髪の堅さを改良することを見いだした。

【0015】「水性ヘアスタイリング組成物」とは、髪に使用され、髪を特定の形または配置に保つ、ヘアスプレー、スタイリングゲル、スプレーゲルまたはムースを意味する。好ましくは、本発明におけるヘアスタイリング組成物はヘアスプレーである。「髪(ヘア)」とは天然の人間の髪、動物の毛、人工の髪および髪を含むカツラまたはヘアピースを意味する。ここで使用される全てのパーセントは、他に示されない限りは、重量%である。

【0016】水性ヘアスタイリング組成物は、水性ヘアスタイリング組成物の全重量に基づいて、典型的には、少なくとも2%～98%以下の水、より典型的には、25%～70%の水を含む。「低-VOC」とは、ヘアスタイリング組成物が80%以下の揮発性有機化合物を含むこと、すなわち、通常、約10%以上の水を含むことを意味する。好ましくはヘアスタイリング組成物は70%より低い、より好ましくは55%以下のVOCを含む。任意に、ヘアスタイリング組成物はVOCを含まないことができる。

【0017】「(メタ) アクリレート」の用語は、メタアクリレートまたはアクリレートを意味する。「(メタ) アクリル酸」の用語は、メタアクリル酸またはアクリル酸を意味する。ここで使用される、「不飽和ジカルボン酸モノマー」の用語は、1分子あたり4～8個の、好ましくは4～6個の炭素原子を含む、モノエチレン性不飽和ジカルボン酸および対応するジカルボン酸の無水物をいう。本発明の水溶性ポリマーにおいて使用できるジカルボン酸モノマーは、例えば、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、 $\alpha$ -メチレングルタル酸、イタコン酸、無水イタコン酸、シトラコン酸、メサコン酸、シ

クロヘキセンジカルボン酸、およびこれらの水溶性塩を含む。

【0018】例えば、「可溶性髪固定樹脂」のように、「可溶性」の用語が化合物にさらに記載された場合には、記載された化合物が、低-VOCヘアスタイリング組成物に可溶性であることを意味する。ここで使用される、VOCは少なくとも1つの炭素原子を含む化合物であり、典型的には、ヘアスタイリング組成物中で溶媒または噴射剤として使用される。VOCは、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノールおよびブタノールのようなC<sub>1</sub> - C<sub>12</sub> 直鎖または分岐鎖アルコール；メタン、エタン、プロパン、イソプロパン、イソブタン、ペンタン、イソペンタンおよびブタンのようなC<sub>1</sub> - C<sub>12</sub> 直鎖または分岐鎖炭化水素；または、ジメチルエーテルおよびジメトキシメタンのようなエーテルを含む。好ましいVOCは、エタノール、イソプロパノール、n-プロパノール、ジメトキシメタン、ジメチルエーテルおよびC<sub>1</sub> - C<sub>12</sub> 直鎖または分岐鎖炭化水素の1以上から選択される。

【0019】本発明において使用できるアクリル髪固定樹脂は、低-VOCヘアスタイリング組成物中で「そのまま」またはアクリル髪固定樹脂に含まれる酸基の一部または全てを中和した際に可溶性である。

【0020】本発明のアクリル髪固定樹脂は重合単位として、アクリル髪固定樹脂を形成するのに使用される全モノマーに基づいて、(1) 少なくとも1つのC<sub>1</sub> - C<sub>10</sub> 直鎖または分岐鎖アルキル(メタ) アクリレートモノマーを5～95%、好ましくは45～90%、より好ましくは70～80%、(2) 少なくとも1つのヒドロキシアルキル(メタ) アクリレートモノマーを0～70%、好ましくは2～26%、より好ましくは5～20% (3) 少なくとも1つのC<sub>3</sub> - C<sub>8</sub> モノエチレン性不飽和モノカルボン酸モノマーを0～50%、好ましくは2～30%、より好ましくは12～26%、および(4) 少なくとも1つのC<sub>4</sub> - C<sub>8</sub> モノエチレン性不飽和ジカルボン酸モノマーを1～25%、好ましくは2～10%、より好ましくは3～8%を含む。

【0021】好ましくは、(C<sub>1</sub> - C<sub>10</sub>) アルキル(メタ) アクリレートは、例えば、メチル(メタ) アクリレート、エチル(メタ) アクリレート、プロピル(メタ) アクリレート、ブチル(メタ) アクリレートおよびペンチル(メタ) アクリレートのような(C<sub>1</sub> - C<sub>5</sub>) アルキル(メタ) アクリレートの1以上から選択される。

【0022】より好ましくは、(C<sub>1</sub> - C<sub>10</sub>) アルキル(メタ) アクリレート成分は、少なくとも1つの(C<sub>1</sub> - C<sub>3</sub>) アルキルメタアクリレートおよび少なくとも1つの(C<sub>2</sub> - C<sub>5</sub>) アルキルアクリレートを含む。最も好ましくは、アルキル(メタ) アクリレート成分は、メチルメタアクリレートおよびブチルアクリレートを含

む。髪固定樹脂中の、少なくとも1つの( $C_1 - C_3$ )アルキルメタアクリレート量は、髪固定樹脂を形成するのに使用される全モノマーに基づいて、好ましくは5~71%、より好ましくは41~60%である。(C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>)アルキルアクリレート量は、アクリル髪固定樹脂を形成するのに使用される全モノマーに基づいて、好ましくは2~67%、より好ましくは10~30%である。

【0023】ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートアルキル基は好ましくは(C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)アルキル基である。例えば、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートは好ましくは、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシブチル(メタ)アクリレートおよびヒドロキシペンチル(メタ)アクリレートの1以上から選択される。より好ましくは、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートは、ヒドロキシエチルメタアクリレートおよびヒドロキシプロピルアクリレートの1以上から選択される。

【0024】C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>モノエチレン性不飽和モノカルボン酸モノマーは好ましくは、(メタ)アクリル酸およびクロトン酸の1以上から選択される。より好ましくは、C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>モノエチレン性不飽和モノカルボン酸はメタアクリル酸である。C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>モノエチレン性不飽和ジカルボン酸モノマーは好ましくは、イタコン酸、マレイン酸および対応する酸無水物の1以上から選択される。好ましくは、C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>モノエチレン性不飽和ジカルボン酸モノマーはイタコン酸である。

【0025】不飽和モノカルボン酸および不飽和ジカルボン酸モノマーの合計量は、髪固定樹脂の全重量に基づいて、典型的には、3~60%、好ましくは12~50%、より好ましくは15~25%である。モノカルボン酸およびジカルボン酸モノマーの合計量が少なければ、髪固定樹脂の堅さ向上の程度が低減する。

【0026】理論に拘束されるのは望まないが、我々は、本発明の場合には、アクリル髪固定樹脂を構成するモノマーは、次の特性を樹脂に与えると考え：(1)アクリル髪固定樹脂のアルキルアクリレート成分は樹脂を可塑化し、または樹脂の脆性を低減し、(2)(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)アルキルメタアクリレート成分は硬度を提供し、フィルムとして髪に適用された場合に、樹脂に非粘着性保持特性を与え、(3)ヒドロキシアルキルメタアクリレートおよびメタアクリル酸成分は、カール保持または樹脂の粘着性を損なうことなく、シャンプー除去能を提供し、さらに(4)ジカルボン酸成分は得られたフィルムの弾性率を大きくし、分子量の増加と共に、髪により大きな堅さを与える。アクリル髪固定樹脂を構成するモノマーの比率は、最適な親水性/疎水性バランスを提供するように選択される。この最適のバランスは、低-VOCヘアスタイリング組成物において、湿潤条件下でのカール保持、耐湿性、シャンプー除去能、および、

髪固定樹脂の最小フレーキング(flaking)のような髪に所望の美しさを提供する。

【0027】アクリル髪固定樹脂は、好ましくは35~140℃、より好ましくは50℃より高く100℃以下、最も好ましくは55℃~90℃のガラス転移温度(T<sub>g</sub>)を有する。アクリル髪固定樹脂はヘアスタイリング組成物に添加され、ヘアスタイリング組成物の全重量に基づいて、好ましくは1~15%、より好ましくは2~10%、最も好ましくは4~7%のアクリル髪固定樹脂の濃度とされる。

【0028】アクリル髪固定樹脂は、当業者に公知の方法で製造されることができる。アクリル髪固定樹脂は好ましくは乳化重合によって、より好ましくは連続インライン乳化重合によって製造される。米国特許第3245932号、第3453245号および第4196190号は、好適な乳化重合法についてのさらに一般的および具体的な詳細について参照されることができる。ポリマー製造に使用される乳化剤は、アクリル髪固定樹脂をアクリル髪樹脂エマルジョン中に懸濁された状態に保つ。アクリル髪固定樹脂の製造に使用される典型的な乳化剤は、例えば、ラウリル硫酸ナトリウム、トリデシルエーテル硫酸ナトリウムのような(C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>)アルコール硫酸、ジエステルスルホスクシネート、リン酸エステル(例えば、長鎖アルキルオキシポリ(アルキレンオキシド)、長鎖アルキルアリールオキシポリ(アルキレンオキシド)、長鎖アルキルおよび長鎖アルキルアリールのリン酸モノおよびジエステル、例えば、(C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>)アルキルアリールオキシポリ(アルキレンオキシド)、(C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub>)アルキルオキシポリ(アルキレンオキシド)、(C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub>)アルキル、および(C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>)アルキルアリールのリン酸モノおよびジエステル)、ドデシルベンゼンスルホネートのようなアルカリールスルホネート、アルキルまたはアリールポリエーテルスルホネート、アルキルまたはアリールポリエーテルアルコール、プロピレンオキシドのエチレンオキシド縮合物およびプロピレングリコール付加物を含む。好ましくは、使用される乳化剤は、長鎖アルキルオキシポリ(アルキレンオキシド)、長鎖アルキルアリールオキシポリ(アルキレンオキシド)、長鎖アルキルおよび長鎖アルキルアリールのリン酸モノおよびジエステルのような陰イオン型乳化剤が好ましい。

【0029】本態様において使用できる可溶性髪固定樹脂は、低-VOCヘアスタイリング組成物中で、「そのまま」または可溶性髪固定樹脂中に含まれる酸基の一部または全てを中和した際に可溶性である。可溶性髪固定樹脂は、スプレーされる場合には、好ましくは、15×10<sup>-3</sup>パスカル・秒(Pa·sec)(15センチポアズ)以下の粘度を有し、ヘアスタイリング組成物の全重量に基づいて約5%以下の樹脂濃度でポンプヘアスタイリング組成物に溶解される場合には、エアロゾル濃

縮物中で  $25 \times 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{sec}$  より小さいことが好ましい。

【0030】カルボン酸残基のような酸残基を含むアクリル髪固定樹脂は、少なくとも1つの塩基を用いる公知の技術によって中和され、ヘアスタイリング組成物中に溶解される。可溶性髪固定樹脂を中和する塩基は、アミン、アルカリまたはアルカリ土類金属水酸化物、および水酸化アンモニウムの1以上から選択されることができ、好適なアミン中和剤は、例えば、2-アミノ-2-メチル-1, 3-プロパンジオール、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール、N, N-ジメチル-2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール、モノイソプロパノールアミン、トリイソプロパノールアミン、エタノールアミン、トリエタノールアミンおよびモルホリンを含む。好適なアルカリまたはアルカリ土類金属水酸化物は、例えば、水酸化ナトリウムおよび水酸化カリウムを含む。好ましくは中和剤は、2-アミノ-2-メチル-1, 3-プロパンジオール、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール、N, N-ジメチル-2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール、水酸化カリウム、トリエタノールアミンおよびトリイソプロパノールアミンの1以上から選択される。

【0031】ヘアスタイリング組成物に添加される中和剤の量は、ヘアスタイリング組成物中で可溶性髪固定樹脂の可溶性を提供するのに必要とされる量である。典型的には、モル当量に基づいて、髪固定樹脂中の酸基の5~100%、好ましくは10~100%、より好ましくは50~100%、最も好ましくは75~100%が中和される。

【0032】低-VOCヘアスタイリング組成物は、1以上の他の髪固定樹脂とブレンドされることもできる。好適な可溶性髪固定樹脂としては、例えば、上述のようなアクリル髪固定樹脂、および、例えば、ブチルアクリレート/エチルアクリレート/メタアクリル酸コポリマー、ビニルピロリドン/酢酸ビニルコポリマー、オクチルアクリルアミド/アクリレート/ブチルアミノエチル-メタアクリレートコポリマー、ビニルカプロラクタム/ビニルピロリドン/ジメチルアミノエチル-メタアクリレートコポリマー、メタアクリロイルエチルベタイン/メタアクリレートコポリマー、メタアクリル酸/メタアクリル酸エステルコポリマー、アクリレート/ヒドロキシエステルアクリレートコポリマーおよびメタアクリル酸/アクリル酸エステルコポリマーのような他の可溶性髪用樹脂が含まれる。好ましくは、可溶性髪固定樹脂は上述のアクリル髪固定樹脂である。

【0033】1以上の界面活性剤が、低-VOCヘアスタイリング組成物に添加されることができ、典型的には組成物の表面張力を減少する。ヘアスタイリング組成物中に界面活性剤が存在する場合には、それらは好ましくは、組成物の全重量に基づいて0.001~1%の濃度

で存在する。ヘアスタイリング組成物に使用されることができ、界面活性剤は、例えば、陰イオン性、陽イオン性、非イオン性および両性界面活性剤を含む。例えば、好適な界面活性剤としては、PPG 28 Buteth 35、PEG 75 ラノリン、パーフルオロポリメチルイソプロピルエーテル、オクトキシノール-9、PEG-25 水素化ヒマシ油、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレングリコール25グリセリルトリオレート、オレス-3ホスフェート、PPG-5-セテス-10ホスフェート、PEG-20メチルグルコースエーテル、グリセレス-7-トリアセートおよびn-アルキル置換ラクタム（例えば、n-オクチルピロリドン）が含まれる。

【0034】1以上の可塑剤が本発明のヘアスタイリング組成物に添加されることができ、ヘアスタイリング組成物中に可塑剤が存在する場合には、それらは好ましくは、組成物の全重量に基づいて0.001~1%の濃度で存在する。ヘアスタイリング組成物中で使用されることができ、可塑剤は、例えば、ジメチルコンコポリオール、ジメチコン、フェニルトリメチコン、トリアルキルサイトレート、および他の公に知られたおよび典型的に使用されるものを含む。

【0035】1以上の溶媒が本発明のヘアスタイリング組成物に添加されることができ、ヘアスタイリング組成物中に溶媒が添加される場合には、それらは好ましくは、ヘアスタイリング組成物の全重量に基づいて70%以下、より好ましくは55%以下の全ヘアスタイリング組成物を含む。好適な溶媒は、例えば、エタノール、イソプロパノール、プロピルアルコールのような $C_2-C_6$ 有機アルコールおよびアセトンを含む。

【0036】エアゾールスプレーを使用する低-VOCヘアスタイリング組成物においては、1以上の噴射剤が使用される。好ましくは、噴射剤は、ヘアスタイリング組成物の全重量に基づいて、10~70%、より好ましくは30~60%の合計濃度で使用する。好適な噴射剤は、例えば、n-ブタン、イソブタン、ジメチルエーテル、ジフルオロエタン、クロロジフルオロエタン、クロロジフルオロメタンおよび他のクロロフルオロ炭素の1以上を含む。好ましい噴射剤は、ジメチルエーテル、1, 1-ジフルオロエタン、n-ブタンおよびイソブタンの1以上から選択される。これらの噴射剤は商業的に入手可能である。

【0037】低-VOCヘアスタイリング組成物において使用されることができ、保存剤は例えば、1以上のイソチアゾロン、ヨードプロピニルブチルカルバメート、ベンジルアルコール、イミダゾリジニルウレアおよびアルキルパラベンを含む。好ましい殺菌剤はヨードプロピニルブチルカルバメート (Lonza Inc., Fairlawn, New Jerseyから商業的に入手可能) である。保存剤は好ましくは、髪固定樹脂エマル

ジョン中に活性成分として0.001~1%含まれる。

【0038】スタイリングゲルの形で髪に適用される低-VOCヘアスタイリング組成物においては、1以上の増粘剤が望まれる。好適な増粘剤としては、例えば、アクリレート/ステアレス-20メタアクリレートコポリマー、アクリレートコポリマー、またはアクリレートC<sub>10-30</sub>アルキルアクリレートクロスポリマーのようなポリカルボン酸増粘剤；ポリエトキシ化ウレタン増粘剤およびポリアミド増粘剤が含まれる。増粘剤は、使用される場合には、好ましくは、組成物の全重量に基づいて0.001~5%の合計濃度で存在する。

【0039】当業者に一般的に使用されるような他の添加剤が低-VOCヘアスタイリング組成物に添加されることができる。ヘアスタイリング組成物中に使用される他の添加剤は、所望のヘアスタイリング組成物のタイプに依存する。他の添加剤としては、例えば、1以上の芳香剤；加水分解されたシルクタンパク質および加水分解された小麦タンパク質のような加湿剤 (moisturizer)；パンテノールのようなデタングリング剤 (detangling aid)；コンディショニング剤 (米国特許第5164177号がコンディショニング剤の一般のおよび具体的な詳細をさらに示す。)；乳化剤；帯電防止剤；抽出物 (extracts)；タンパク質；ビタミン；染料；ティント (tint)；着色

剤；UV保護剤；および腐蝕防止剤を含む。他の添加剤は、典型的には、ヘアスタイリング組成物の0.005~5%、より好ましくは0.01~1%の量で含まれる。

【0040】ヘアスタイリング組成物に適する、追加の他の添加剤、追加の界面活性剤、溶媒、他の保存剤、および増粘剤がCosmetics Toiletries Fragrances Association (CFTA), Washington D. C. によって出版されたInternational Cosmetic Ingredients Dictionary, 5th Edition, 1993に認められる。

【0041】実施例1-23は、本発明の髪固定樹脂ポリマーの代表的なポリマー組成物の製造を記載し、比較例を含む (ポリマー番号2-6、20、21および23)。全ての比率、部およびパーセントは、他に明示されない限りは、重量比率、重量部および重量%であり、全ての使用された試薬は、他に明示されない限りは、良好な商業品質のものである。実施例中に記載されるモノマー、乳化剤および他の物質の略語は表1に示される。髪固定樹脂モノマー単位組成/乳化剤の情報が表2に纏められている。

【0042】

【表1】

表1

BA	ブチルアクリレート
BMA	ブチルメタアクリレート
IBMA	イソブチルメタアクリレート
TBMA	ターシャリーブチルメタアクリレート
IBOA	イソボルニルアクリレート
IBOMA	イソボルニルメタアクリレート
MMA	メチルメタアクリレート
HEMA	ヒドロキシエチルメタアクリレート
DMAM	N,N-ジメチルアクリルアミド
MAA	メタアクリル酸
IA	イタコン酸
DDM	ドデシルメルカプタン
SLS	ラウリル硫酸ナトリウム
PPE-1	トリデシルオキシポリ (エチレンオキシド) ホスフェート (55/45) モノジエステル

【0043】

【表2】

表 2

ポリマー番号	髪固定樹脂組成
1	25 BA/47 MMA/10 HEMA/13 MAA/5 IA - PPE-1
1 A	25 BA/47 MMA/10 HEMA/13 MAA/5 IA - SLS
2 (比較例)	25 BA/47 MMA/10 HEMA/18 MAA - SLS
3 (比較例)	25 IBMA/47 MMA/10 HEMA/18 MAA - SLS
4 (比較例)	25 TBMA/47 MMA/10 HEMA/18 MAA - SLS
5 (比較例)	10 IBOA/15 BA/47 MMA/10 HEMA/18 MAA - SLS
6 (比較例)	10 IBOMA/15 BA/47 MMA/10 HEMA/18 MAA - SLS
7	25 BA/52 MMA/10 HEMA/8 MAA/5 IA - PPE-1
8	25 BMA/47 MMA/10 HEMA/13 MAA/5 IA - SLS
9	25 BMA/47 MMA/5 HEMA/5 DMAM/13 MAA/5 IA - SLS
9 A	30 BMA/47 MMA/10 HEMA/8 MAA/5 IA - SLS
10	25 BMA/42 MMA/10 HEMA/5 DMAM/13 MAA/5 IA - SLS
11	23 BA/2 IBOMA/47 MMA/10 HEMA/13 MAA/5 IA - PPE-1
12	21 BA/4 IBOMA/47 MMA/10 HEMA/13 MAA/5 IA - PPE-1
13	18 BA/7 IBOMA/47 MMA/10 HEMA/13 MAA/5 IA - PPE-1
14	25 BA/57 MMA/13 MAA/5 IA - PPE-1
15	25 BA/55 MMA/2 HEMA/13 MAA/5 IA - PPE-1
16	25 BA/47 MMA/10 HEMA/11 MAA/7 IA - PPE-1
17	25 BA/47 MMA/10 HEMA/8 MAA/10 IA - PPE-1
18	23 BA/2 IBOA/47 MMA/10 HEMA/13 MAA/5 IA - PPE-1
19	21 BA/4 IBOA/47 MMA/10 HEMA/13 MAA/5 IA - PPE-1
20 (比較例)	21 BA/4 IBOA/47 MMA/10 HEMA/18 MAA - SLS
21 (比較例)	18 BA/7 IBOA/47 MMA/10 HEMA/18 MAA - SLS
22	21 BA/4 IBOMA/47 MMA/10 HEMA/13 MAA/5 IA - SLS
23 (比較例)	21 BA/4 IBOMA/47 MMA/10 HEMA/18 MAA - SLS

【0044】試験に供されたヘアスタイリング組成物は次のように製造された。5%髪固定ポリマー（%活性固形分）は2-アミノ-2-メチル-1-プロパノールで50-100%中和され、55%エタノール（100%）、残部の水を加えた。表3の組成物が、他に示されない限りは、55%VOCで、50%中和されて評価された。ジカルボン酸を含まないポリマー（ポリマー2）を、本発明のアクリル髪固定樹脂の堅さの向上を決定するためのコントロールとして使用した。SEF比（以下に記載）は、ポリマー2を含むヘアスタイリング組成物の堅さと比較した、髪固定樹脂を含むヘアスタイリング組成物の堅さの比率である。

【0045】表3に示される髪固定性能データは、いくつかの異なる特性に基づき、特記のない限り、主として処理された髪の毛の堅さの向上、およびフィルムの透明性/均一性および高い湿度でのカール保持特性は満足のできるものであった。本発明のヘアスタイリング組成物

は、公知の髪固定樹脂（すなわち、ジカルボン酸モノマーを含まない髪固定樹脂）で処理された髪と比較した、処理された髪の毛のカール圧縮によって測定されるように、髪に堅い触感（堅さの向上）を提供する髪固定樹脂を含む。「堅さ向上因子」（またはSEF）は改良の相対的な尺度である。好ましくは、本発明のヘアスタイリング組成物は、髪固定樹脂で処理された髪の毛のサンプルのカール圧縮に基づいて、少なくとも1.2、より好ましくは少なくとも1.5、最も好ましくは少なくとも1.7のSEFを提供する。実施例24はこれらの試験を詳細に記載する。

【0046】表3のデータは、48,000~153,000の範囲の重量平均分子量を有する髪固定樹脂の堅さの向上を示す。ジカルボン酸モノマーを含まない髪固定樹脂（番号2、3、4、5、6、20、21および23）は、堅さの向上、フィルム透明性またはカール保持特性において欠点がある。50%中和レベルに加え、髪



固定樹脂中のカルボキシル基の中和の程度が75%および100%のもの(番号1、1A、8および12-15)も満足できる特性を提供した。ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートモノマー成分の様々な量(0~10%)のものも満足できる特性を提供した(番号1、9、14および15)。ジカルボン酸モノマー成分の様々な量(5~10%)のものも満足できる特性を提供し

た(番号15、16および17)。表3の追加の髪固定樹脂は、様々な異なる(C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>)アルキル(メタ)アクリレートモノマー成分(BA、IBOA、IBOMA、MMAおよびBMA)の組み合わせを示す。

【0047】

【表3】

表 3

ポリマー組成物	S E F 比率	フィルムの透明性	M <sub>w</sub> <sup>a</sup>
1	1.31	+	48K
1	1.28	+	71K
1	1.36	+	104K
1	1.55	+	153K
1	1.57	+	78K
1 <sup>c</sup>	1.45	+	78K
1A	1.36	+	
1A <sup>b</sup>	1.91	+	
1A	1.64	+	116K
2(比較例)	[1.0]	+	50K
3(比較例)	1.12	-	
4(比較例)	1.05	-	
5(比較例)	1.47	- <sup>d</sup>	
6(比較例)	1.08	-	
7	1.0	+	62K
8	1.52	+	
8 <sup>b</sup>	1.19	+	
8 <sup>c</sup>	1.27	+	
9	2.22	+	63K
9A	1.0	+	
10	1.80	+	
11	1.72	+	
12	1.69	+	
12 <sup>b</sup>	1.41	+	
13 <sup>b</sup>	1.33	+	
14 <sup>c</sup>	1.71	+	
15 <sup>b</sup>	1.56	+	
16	1.52	+	
17	1.51	+	
18	1.83	+	
19	1.28	+	
20(比較例)	1.31	-	
21(比較例)	-----	-	
22	2.00	+	
23(比較例)	1.37	-	

a = 特記のない限り、M<sub>w</sub>は、ほぼ 50K(50,000)。

b = 75%中和された髪固定樹脂。

c = 100%中和された髪固定樹脂。

d = 高い湿度でのカール保持が悪い。

#### 【0048】実施例1

オーバーヘッドスターラー、凝縮器、窒素アダプターおよび熱電対を装備された3リットルの四つ首丸底フラスコに43.5グラム(g)のイタコン酸(IA)粉末、255.0gの脱イオン水および8.5gの25%(水中で)アンモニア塩としての混合リン酸エステル乳化剤(1つの基あたり平均6つのエチレンオキシド単位を有する、モノトリデシルオキシポリ(エチレンオキシド)およびジトリデシルオキシポリ(エチレンオキシ

ド)のリン酸エステルの55/45重量比混合物〔表1のPPE-1;Rhodafac RS-610AとしてRhône-Poulencから入手可能;RhodafacはRhône-Poulencの商標である。〕が添加された。窒素を流しながら、反応器および内容物は83℃に加熱され、2.2gの過硫酸アンモニウムと17.5gの脱イオン水との開始剤溶液が撹拌しつつ添加された。開始剤溶液が充填された後、388gの脱イオン水、12.75gの混合リン酸エステル乳

化剤、408.9gのメチルメタアクリレート(MMA)、217.5gのブチルアクリレート(BA)、87gのヒドロキシエチルメタアクリレート(HEMA)、113.1gのメタアクリル酸(MAA)および11.0gのn-ドデシルメルカプタン(DDM)を含むモノマーエマルジョンから、50gのモノマーエマルジョンが反応器に充填された。次いで、温度を83℃に維持しつつ、残りのモノマーエマルジョンが120分にわたり供給された。0.73gの過硫酸アンモニウムおよび79.0gの脱イオン水を含む、共に供給される開始剤溶液がモノマーエマルジョンと同時に120分にわたり徐々に添加された。

【0049】モノマーエマルジョンおよび開始剤供給が完了した後、反応混合物は硫酸鉄(II)、 $\alpha$ -ブチルヒドロペルオキシド、過硫酸アンモニウムおよびd-イソアスコルビン酸の組み合わせで「チェイス」され、残りのモノマー量を低減させた。次いで、反応混合物は室温に冷却され濾過された。得られたポリマーの組成は、47MMA/25BA/10HEMA/13MAA/5IAであった。PPE-1乳化剤の量は、全モノマー重量に基づいて0.6%であった。

#### 【0050】実施例1A

エマルジョンポリマー組成物が、使用された界面活性剤とモノマーに基づくその全量を除き、実施例1の方法に従って、再度製造された。ラウリル硫酸ナトリウム(28%水性溶液)が初期反応充填物の一部として8.5g、モノマーエマルジョンの一部として4.25g充填された。

#### 【0051】実施例2-23

ポリマー組成物2-23は実施例1および1Aと同様に製造され、本発明の髪固定樹脂ポリマーを代表するポリマーおよび比較例が含まれる。組成物の情報は表2に示される。

#### 【0052】実施例24：髪用配合物性能テスト

髪の堅さ

前処理

髪の毛(hair tresses)(International Hair Importers and Products, White Plains, NYから得られた欧州人のブラウンバージンヘア)は、カールする前は平均6インチの長さで重量 $3.5 \pm 0.1$ グラムであった。それらは、使用前にマイルドなシャンプーで洗浄され、22ミリメートル(mm)×70mmのカラー上にボビーピンで止められて湿らせてカールされた。カールされた髪の毛はラボベンチで一晩乾燥された。

#### 【0053】堅さ測定

カールされた髪の毛は均一に、20.3センチメートル(cm)の距離から前を2回、後ろを2回、表2に記載されるような髪固定樹脂を含むヘアスプレー配合物でス

プレーされた。それらはラボベンチに置かれ1時間乾燥された。カーラーは、髪の毛をまっすぐに伸ばさないように注意深く除かれた。カールされた髪の毛はミニチュア引っ張りテスター、モデルMTT160装置(Dia-Stron Limited, Unit 9 Focus 303 Business Centre, Andover, Hampshire SP10 5NY UK、または390 Reed Road, Broomall, PA 19008, USA)に置かれ、その初期の直径の40%にカールを圧縮するのに測定された仕事量が測定された。スプレー装置では、140 $\mu$ L(マイクロリットル)の配合物を髪の毛にそれぞれポンプを加圧して与えた。スプレー装置は「Euromist II」であり、Sequist Perfect, Cary, Illinoisによって製造された。未処理の髪の毛については、カール圧縮仕事量はおよそ4.5ミリジュール(mjoule)であり；ポリマー2で処理された髪の毛については、カール圧縮仕事量は典型的には、10~15ミリジュールの範囲であり；本発明で使用するポリマーで処理された髪の毛については、カール圧縮仕事量は典型的には15~25ミリジュールの範囲であった。

#### 【0054】高い湿度でのカール保持

髪にスプレーされた髪固定配合物の量は上述の堅さの測定と同じであった。次の方法が使用され、各テストヘアスタイリング組成物を評価した。各テストヘアスタイリング組成物は、International Hair Importersによって提供される、あらかじめ根本部分で接着された、2グラムの16.5cm(6.5インチ)の長さのヨーロッパ人のブラウンバージンヘアの固まりにスプレーされた。各髪の毛は「Suave」シャンプー(Helene Curtisの商標)の希釈溶液で洗浄され、続いて、雰囲気温度の脱イオン水ですすぎられた。各テストヘアスタイリング組成物は、Euromist IIスプレーバルブを用いて髪の毛にスプレーされ、スプレーバルブはポンプストロークあたり約140 $\mu$ Lを施した。

【0055】各テストヘアスタイリング組成物のカール保持率は、上述のように、約3cmの直径を有するカーラーに髪の毛を巻くことにより評価された。次いで、髪の毛は約700 $\mu$ Lのテストヘアスタイリング組成物でスプレーされた。髪の毛は完全に乾燥された。乾燥後、髪の毛からカーラーが除かれ、髪の毛は、95%の相対湿度を有するチャンバー内に8時間の間置かれた。カール後の初期の髪の毛の長さ( $L_i$ )、湿気に曝した後の髪の毛の長さ( $L_t$ )、およびカール前の充分にのばされた髪の毛の長さ( $L_o$ )を測定することによって、カール保持パーセントが測定された。次の式(式I)が、カール保持パーセントを計算するために使用された。満足できるカール保持値は70%より大きく、好ましくは80%より大

きく、より好ましくは85%より大きい。

【0056】

【数1】

$$\text{カール保持\%} = \frac{(L_i - L_t) \times 100}{(L_i - L_e)}$$

式 I

【0057】分子量の効果

本発明において役立つアクリル髪固定樹脂は、低-VOCヘアスタイリング組成物の特性に与える樹脂の重量平均分子量 (Mw) の影響について評価された。アクリル髪固定樹脂は、スタンダードとして100,000Mwのメチルメタアクリレートポリマーを用いたゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) によって測定されるときに、好ましくは40,000~200,000、より好ましくは50,000~150,000、最も好ましくは75,000~130,000のMwを有する。40,000以下のMwを有する髪固定樹脂は、髪に本発明で必要とされる堅さを提供せず、200,0

00を超えるMwを有するこれらの樹脂は、高い粘性のため、ヘアスタイル組成物の満足できる噴霧をすることができない。

【0058】フィルム透明性

髪固定配合物は、次の成分を混合することによって製造された：5%活性ポリマー、55%エタノール (100%)、0.7% 2-アミノ-2-メチル-1-プロパノールおよび39%脱イオン水。およそ、2ミリリットル (mL) の配合物が透明なガラスプレート上に置かれ、フィルムは0.004mil (0.000004インチ=0.0000102センチメートル) の厚さのドロダウブロックでプレート上の横方向に引き延ばされた。フィルムは、乾燥の間および乾燥された後の不透明性を観察された。フィルムが透明性を維持していた場合には、試験を合格 (+) とし、フィルムが乾燥の間または乾燥された後に、不透明な部分またはクラッキングが存在すれば、フィルムは試験に不合格とした (-)。

フロントページの続き

(72)発明者 アンドレア・クローデット・キーナン  
アメリカ合衆国ペンシルバニア州19462,  
プリマス・ミーティング, スクールハウ  
ス・レーン・4027

(72)発明者 カーティス・シュワルツ  
アメリカ合衆国ペンシルバニア州19002,  
アンブラー, エッジウッド・ドライブ  
437